

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-179600

(P2002-179600A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別番号	F I	ページ (参考)
C 07 C 29/62		C 07 C 29/62	4 H 0 6
29/66		29/80	4 H 0 9
29/86		29/86	
31/36		31/36	
// C 07 B 61/06	3 0 0	C 07 B 61/06	3 0 0
		標査請求 未請求 請求項の数 6	O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-379783 (P2000-379783)

(22) 出願日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4500番地

(72) 発明者 下田 厚

千葉県船橋市習志野台7-12-5-503

(72) 発明者 畑草谷 浩志

山口県新南陽市堀川中市町6-13

(72) 発明者 栗野 裕

山口県新南陽市政所4-8-29

(72) 発明者 久保 雅雄

山口県徳山市大字勢山金嶺山1012-151

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度3-クロロ-1-プロパノールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 1, 3-アロバンジオールから塩化水素源として塩酸及び塩化水素ガスを用いて選択的に塩素化した際に、エーテル体等の不純物を含まない高純度の3-クロロ-1-プロパノールを簡便にかつ工業的に効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 1, 3-アロバンジオールに塩化水素源を60〜100℃で反応させて3-クロロ-1-プロパノールを含む反応液を得、次いで前記反応液中に存在する不純物を疎水性有機溶媒にて抽出除去する高純度3-クロロ-1-プロパノールの製造方法を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】1、3-プロパンジオールに塩化水素源を60～100℃で反応させて3-クロロ-1-プロパノールを含む反応液を得、次いで前記反応液中に存在する不純物を疎水性有機溶媒にて抽出除去することと特徴とする高純度3-クロロ-1-プロパノールの製造方法。

【請求項2】抽出除去した後に蒸留することを特徴とする請求項1に記載の高純度3-クロロ-1-プロパノールの製造方法。

【請求項3】疎水性有機溶媒が、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、カーボネート類及びオレフィン類からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の高純度3-クロロ-1-プロパノールの製造方法。

【請求項4】1、3-プロパンジオールに塩化水素源を酸媒の存在下で反応させることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高純度3-クロロ-1-プロパノールの製造方法。

【請求項5】触媒が、ゼオライト類、ハロゲン金属塩類、有機アンモニウム塩類及びホスホニウム塩類からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする請求項4に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1、3-プロパンジオールから高純度でかつ高収率で3-クロロ-1-プロパノールを製造する方法に関する。高純度な3-クロロ-1-プロパノールは医薬、農業、ポリマー等の有用な原料として、工業的に重要な化合物である。

【0002】

【従来の技術】従来、3-クロロ-1-プロパノールの製造方法としては、1、3-クロロプロピルアセテートのエステル交換反応（西独特許出願公開第2436602号明細書）や、アクリロインの塩酸付加とそれに続く還元反応による製法（特公昭52-42769号公報）が知られている。しかしながら、これらの方法はいずれも2段階反応であり、特に後者は還元剤として高価な水素化銅素ナトリウムを用いる点等から製造コストが高く、工業的な利用上の制約となっていた。

【0003】一方、旧くから3-クロロ-1-プロパノールの簡便な製造方法として、1、3-プロパンジオールに塩化水素又は塩化水素ガスを反応させて3-クロロ-1-プロパノールを製造する方法（C. S. Marvel, J. Org. Chem., 1953, 18, 1796; C. S. Marvel, J. Org. Chem., 1953, 18, 1796）が知られている。しかしながら、この方法は150～170℃の高温下での反応であり、得られるクロロヒドリンは高収率製造では収率が低下し、1、3-ジクロロプロパン及びビス

（3-クロロプロピル）エーテル等の不純物エーテル体を含み、これらの不純物は蒸留にて除去が難しいという問題があった。これらのエーテル体を多く含む3-クロロ-1-プロパノールを薬品精製した場合、目的とする3-クロロ-1-プロパノールの収率は極端に減少してしまい、高純度な製品は得られなない。また、低い塩化率の際には1、3-ジクロロプロパン及び炭化水素の不純物エーテル体の生成量を低減できるが、収率が低く、コスト面から工業的な製法としては不適当である。

【0004】このように、高純度な3-クロロ-1-プロパノールを工業的に簡便に高収率で得ることができ製造方法が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の課題に鑑みて、1、3-プロパンジオールから塩化水素源として塩酸及び塩化水素ガスを用いて選択的に塩素化した際に、エーテル体等の不純物を含まない高純度な3-クロロ-1-プロパノールを簡便にかつ工業的に効率よく製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、1、3-プロパンジオールを選択的に塩素化し高純度な3-クロロ-1-プロパノールを得る方法について鋭意検討した結果、塩化水素源である塩酸や塩化水素ガスにて特定の触媒の存在下又は不存下で反応温度60～100℃での純粋で塩素化すると、選択性良く3-クロロ-1-プロパノールが得られ、続いて、反応液をトルエンやヘキサンといった疎水性有機溶媒を用いて洗浄することにより、驚くべきことに容易にエーテル体等の不純物を除去することができ、その結果、蒸留にて非常に効率よく目的とする高純度な3-クロロ-1-プロパノールを得ることができるといふ簡便な高純度3-クロロ-1-プロパノールの製造方法を見出し、遂に本発明を完成するに至った。

【0007】以下に本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明に用いられる塩化水素源としては、塩酸、塩化水素ガスが挙げられ、これらは各々単独で使用することができ、併用して用いることもできる。

【0009】その際、通常用いられる塩化水素の量としては、塩化率を高くするために出発化合物である1、3-プロパンジオールに対して1倍モル以上用いるのが好ましく、さらに反応の選択率を高めるために1、1-、1、5倍モルの使用がさらに好ましい。一方、1、5倍モルを超える量の塩化水素の使用は副生する1、3-ジクロロプロパン及びその除去が困難であり問題となるエーテル体が増加することがある。

【0010】また、塩化水素ガスを用いる場合の吹き込み速度は、一般的に工業的スケール（例えば、5～200 kg m⁻¹ hr⁻¹の範囲）で用いられる吹き込み速度であれば、副生物等の不純物の生成には影響しない。

【0011】反応温度は、反応速度及び1, 3-ジクロロプロパノールの選択性の点から、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。反応温度が 0°C を下回ると低い温度では反応が進みにくく、また、 100°C を超える激しい放熱条件下では、1, 3-ジクロロプロパン及びエーテル体の生成量が増加し、3-クロロロー1-プロパンノールの選択性は著しく低下するから好ましくない。

【0012】本発明の方法において、反応に触媒を用いなくとも反応は十分に進行させることができる。さらに、反応の際に触媒の存在下で行うことにより、比較的低い温度でも反応を進行させることができ、反応速度及び選択性の向上が図られる。

【013】触媒の存在下で反応させる場合、用いられる触媒としては、例えば酸性ゼオライト、H-ZSM5等のゼオライト類、 FeCl_3 、 ZrCl_4 等のホロメタリック化合物等のLewis酸が挙げられる。これらの他に、チトラブチルアンモニウムブロマイド、チトラブチルアンモニウムクロライド、チトラブチルアンモニウムアイソブチド、チトラブチルアンモニウムハイドロキサイド、チトラブチルアンモニウムフロライド、チトラブチルアンモニウムフロライドハイドレート、チトラブチルアンモニウムサルファイト、チトラブチルアンモニウムハイドロジェンサルファイト、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド・モノハイドレート、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムフロライド・ハイドレート、ベンジルトリメチルアンモニウムトキシライド、チトラオクタデシルアンモニウムブロマイド、チトラオクタデシルアンモニウムブチル、チトラオクタデシルアンモニウムフロライド等のホロメタリック化合物と触媒として用いることができる。これらの触媒は1種単独で用いることができるが、2種以上を組合せて用いる事も差し支えない。

【0014】用いられる触媒の量としては、出発化合物である1、3-プロパンジオールに対しての重量%で0.1~10重量%の範囲が好ましく、さらに、1~5重量%の範囲が好ましい。

【0015】本発明の方法においては、塩素化反応槽、反応液に疎水性有機溶媒が添加され、反応液中の不純物はこの疎水性有機溶媒に抽出除去される。疎水性有機溶媒を反応液に添加し、抽出するには公知の方法、装置を用いることができる。

【0016】用いられる疎水性有機溶媒としては、疎水性であり、含した3-クロロ-1-プロパノールをあまり溶解せず、不純物のエーテル体や1, 3-ジクロロプロパンを多く溶かす溶媒が好まれる。

【0017】このような疎水性有機溶媒をさらに具体的に挙げれば、ヘキサン、ヘキサン、ヘブケン、オクタ

シ、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン等の直鎖状及び、2-メチルデカン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2-メチルオktan、2,3-ジメチルヘキサン、2,3,3-ジメチルヘキサン等の側鎖を有する鎖状炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の環状炭化水素類；ベンゼン、トルエン、*o*-, *m*-, *p*-キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、クロロプロパン、1,3-ジクロロプロパン、1,2-ジクロロプロパン、*n*-ブチルクロライド、1,1-ジクロロプロパン、1,3-ジクロロプロパン、*n*-ペンチルクロライド、シクロヘキシルクロライド、*n*-ヘキシルクロライド、シクロヘキシルクロライド、*n*-オクチルクロライド、*n*-ノナリルクロライド、ジブチロメタン、プロピルホルム、テトラブチロメタン、*n*-ブチルブチロライド、*i*-ブチルブチロライド、1,3-ジブチロブチロパン、1,2-ジブチロブチロパン、*n*-ブチルブチロライド、1,4-ジブチロブチロパン、3-ジブチロブチロパン、*n*-ペンチルブチロライド、シクロペンチルブチロマイド、*n*-ヘキシルブチロマイド、シクロヘキシルブチロマイド、*n*-オクチルブチロマイド、*n*-ノナリルブチロマイド、

等の脂肪族ハロゲン化合物類：クロロベンゼン、 α 、 β 、 γ 、 δ -ジクロロベンゼン、 α 、 β 、 γ 、 δ -ブクロロベンゼン、 α 、 β 、 γ 、 δ -トリクロロベンゼン、 α 、 β 、 γ 、 δ -テトラクロロベンゼン、 α 、 β 、 γ 、 δ -ペンタクロロベンゼン、 α 、 β 、 γ 、 δ -ヘキサクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化合物類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸正ブチル、酢酸正ペンチル等の脂肪族エステル類；安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸イソブチル等の芳香族エステル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル tert-ブチルエーテル、ジイソアルミエーテル、クロロメチルメチルエーテル、ジブモメチルメチルエーテル等の脂肪族エーテル類；アソール、フェネトール、ジフェニルエーテル、トリフルオロメタノール、ペンタセン等の芳香族エーテル類；メチルエタレクテン、メチルイソブチルテン、シクロヘキサン、 γ -ブチルペンテン等の芳香族アルケン類；ジエチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート等のカーボネート類；シクロヘキサン等のオレフィン類が挙げられる。これらのうち特に、脂肪族脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、脂肪族ハロゲン化合物類が好ましい。また、これらの炭化水素類と有機溶媒と、各々单独に使用することができるが、以上とを併用して用いることもできる。

【0018】尚、抽出に用いられる疎水性有機溶媒の量は、反応液に対して5重量%以上あれば充分である。一方、この量が50重量%を超えるような高濃度をを用いて洗浄除去すると、不純物の他に目的とするマークはローリーアノールと抽出除去されて、その収率が低下す

る可能性がある。従って、重量%→50重量%の使用がより好ましい。また、抽出の回数1回でも良いが、少量の溶媒で繰り返して行っても良い。

【0019】以上のようにして反応液に難水性有機溶媒を加し、不純物が有機溶媒相として抽出されるが、この不純物に含まれる有機溶媒相は分液等の分離手段により除去される。その除去方法についても、通常用いられる方法、装置により行えばよい。

【0020】不純物が除かれた3-クロロ-1-プロパノールを含む相は、そのままでも十分に高純度であるが、さらに純度を向上させるために、これを蒸留して、高純度3-クロロ-1-プロパノールを取り上げることができる。蒸留の条件は、通常用いられる方法、装置により一層には決められないが、通常減圧条件下で行われ、蒸留温度は水蒸気目的を達成できるものであればよい。

【0021】

【実施例】以下に反応の詳細について実施例で説明するが、それらは本発明を限定するものではない。尚、本反応の生成物は、GC-MSにて確認した。また、収率は必ずしもガスクロマトグラフィーを用いて分析して確認した。

【0022】実施例1

実施例	工程	工程収率 (mol%)	転化率 (%)	選択率 (%)	反応生成物 (GC analysis)					
					CPO	2-クロロ-1-プロパノール	PDOL	2-クロロ-1-プロパノール	2-クロロ-1-プロパノール	その他
1	原料	72.4	92.6	84.9	78.6	9.3	1.3	7.4	2.9	0
	抽出	91.6	—	—	81.5	1.0	0.3	13.4	3.2	0
2	原料	98.5	98.0	74.0	71.2	16.1	3.2	4.0	4.8	0.3
	抽出	90.8	—	—	78.1	3.1	0.7	9.8	5.0	0.5
3	原料	62.3	90.3	71.2	64.3	17.6	1.6	6.7	2.7	4.1
	抽出	99.0	—	—	70.5	7.8	0.7	11.3	2.9	6.3
4	原料	88.1	—	—	98.0	0	0	0	0	0.3
	抽出	80.6	93.9	66.0	62.3	22.2	2.4	6.1	2.9	4.1
5	原料	93.9	—	—	69.8	4.2	0.5	14.9	4.2	6.4
	抽出	98.3	—	—	66.3	5.9	0.7	13.6	4.7	7.7
6	抽出	99.2	—	—	69.3	5.5	0.7	13.8	3.9	6.8

CPO: 1, 3-ジクロロプロパン

CPO: 3-クロロ-1-プロパノール

PDOL: 1, 3-ジプロパノール

2-クロロ-1-プロパノール (3-クロロプロピル) エーテル

2-クロロ-1-プロパノール-3-ヒドロキシプロピルエーテル

【0024】実施例2

1, 3-プロパンジオール 38.1 g (0.5 mol) と FeCl₃ 0.78 g (2.0 重量%) を濃硫酸コンデンサー、温度計及び磁気攪拌子を装着した四つ口フラスコに入れ、オイルバスにつけて、攪拌しながら内温95℃で塩化水素ガス2.4 g (0.65 mol) を1時間かけて吹き込み反応させた。その結果、含水反応液が58.7 g 得られ、1, 3-プロパンジオールの転化率が94.0%、目的とする3-クロロ-1-プロパノールが32.9 g (0.35 mol)、収率69.5%であった。また、副生した1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率は、各々1.0%と3.2%であった。次いで、その含水反応液

1, 3-プロパンジオール 38.1 g (0.5 mol) と H₂SM 0.78 g (2.0 重量%) を濃硫酸コンデンサー、温度計及び磁気攪拌子を装着した四つ口フラスコに入れ、オイルバスにつけて、攪拌しながら内温80℃で塩化水素ガス2.4 g (0.65 mol) を17時間かけて吹き込み反応させた。その結果、含水反応液が57.2 g 得られ、1, 3-プロパンジオールの転化率が92.6%、目的とする3-クロロ-1-プロパノールが34.2 g (0.36 mol)、収率72.4%であった。また、副生した1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率は、各々9.3%と1.8%であった。次いで、その含水反応液50.0 g を用いトルエン20.0 g (40 重量%) を加え攪拌後、静置して分液後、副生した1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといたるエーテル体を含む有機相を除去した。その結果、1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率が各々1.0%、0.3%となった。表1には各工程における収率、原料の転化率、反応の選択率、各工程での処理後の組成 (GC 測定による面積の割合で示す) を示す。

【0023】

【表1】

50.0 g を用いトルエン20.0 g (40 重量%) を加え攪拌後、静置して分液後、副生した1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといたるエーテル体を含む有機相を除去した。その結果、1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率が各々1.0%、0.7%となった。詳細な結果を表1に示す。

【0025】実施例3

1, 3-プロパンジオール 15.2 g (2.0 mol) を濃硫酸コンデンサー、温度計及び磁気攪拌子を装着した四つ口フラスコに入れ、オイルバスにつけて、攪拌しながら内温73℃～96℃で塩化水素ガス8.8 g (2.4 mol) を1時間かけて吹き込み反応させた。その結

果、含水反応液が23.9、5g得られ、1、3-アロパ
ンジオールの転化率90.3%、目的とする3-クロ
ロ-1-アロパノールが11.7、8g(1.25モル)、
収率82.3%であった。また、副生した1、3-ジク
ロロアロパン及びビス(3-クロロアロピル)エーテル
の含有率は、各々17.6%と1.6%であった。次い
で、得られた含水反応液22.8、5gにトルエン4.6、
1g(20.2重量%)を加え攪拌後、静置して分液
後、副生した1、3-ジクロロアロパン及びビス(3-ク
ロロアロピル)エーテルといったエーテル体を含む有
機層を除去した。その結果、1、3-ジクロロアロパン
及びビス(3-クロロアロピル)エーテルの含有率が各
々7.8%、0.7%となった。この含水反応液をトッ
ク温度57℃、10トルで蒸留したところ、目的と
する高純度3-クロロ-1-アロパノールが92.3g
(1.98モル)、収率51.0%(純度99.0%)、
1、3-ジクロロアロパン0%、ビス(3-クロロアロ
ピル)エーテル0.7%で得られた。詳細な結果を表
1にあわせて示す。

【0026】実施例4

1、3-アロパンジオール26.6、4g(3.5モル)
を還流コンデンサー、温度計及び磁気攪拌子を装着した
四つ口フラスコに入れ、オイルバスにつけて、攪拌しな
がら内温93℃〜98℃で塩化水素ガス15.3g(4、
2モル)を17時間かけて吹き込み反応させた。その結
果、含水反応液が41.3、8g得られ、1、3-アロパ
ンジオールの転化率93.9%、目的とする3-クロ
ロ-1-アロパノールが20.0、5g(2.13モル)、
収率60.6%であった。また、副生した1、3-ジク
ロロアロパン及びビス(3-クロロアロピル)エーテル
の含有率は、各々2.2%と2.4%であった。次い
で、その含水反応液2.5gを用いたエン1.0g
(4.0重量%)を加え攪拌後、静置して分液後、副生し
た1、3-ジクロロアロパン及びビス(3-クロロアロ
ピル)エーテルといったエーテル体を含む有機層を除去
した。その結果、1、3-ジクロロアロパン及びビス
(3-クロロアロピル)エーテルの含有率が各々4.2
%、0.5%となった。詳細な結果を表1にあわせて示
す。

【0027】実施例5

実施例2と同様にして得た含水反応液2.5gを用い、
ヘプタン1.0g(4.0重量%)を加え攪拌後、静置し

て分液後、副生した1、3-ジクロロアロパン及びビス
(3-クロロアロピル)エーテルといったエーテル体
を含む有機層を除去した。その結果、1、3-ジクロロ
アロパン及びビス(3-クロロアロピル)エーテルの含有
率が各々5.3%、0.7%となった。詳細な結果を表
1にあわせて示す。

【0028】実施例6

実施例2と同様にして得た含水反応液2.5gを用い、
クロロベンゼン1.0g(4.0重量%)を加え攪拌後、
静置して分液後、副生した1、3-ジクロロアロパン及
びビス(3-クロロアロピル)エーテルといったエーテ
ル体を含む有機層を除去した。その結果、1、3-ジク
ロロアロパン及びビス(3-クロロアロピル)エーテル
の含有率が各々5.0%、0.7%となった。詳細な結
果を表1にあわせて示す。

【0029】比較例1

1、3-アロパンジオール26.6、4g(3.5モル)
を還流コンデンサー、温度計及び磁気攪拌子を装着した
四つ口フラスコに入れ、オイルバスにつけて、オイルバ
スの温度を165℃に保ち、攪拌しながら塩化水素ガス
13.4g(3.7モル)を16.0時間かけて吹き込み
反応させた。反応が進むにつれて水の生成が見られたが
反応中は系内からの水の除去は行わずに完了した。その
結果、内温は160℃から水の生成に伴いしだいに低下
し、最終的に内温は102℃にまで下がった。また、得
られた含水反応液の組成は以下の様になった。1、3-
アロパンジオールの転化率92.7%、副生した1、3-
ジクロロアロパン及びビス(3-クロロアロピル)エ
ーテルの含有率は、各々12.6%と7.4%であり、
目的とする3-クロロ-1-アロパノールは13.5、8
g(0.95モル)、収率41.7%であった。次い
で、その含水反応液3.80gを用いたエン1.52、0
g(4.0重量%)を加え攪拌後、静置して分液後、副生
した1、3-ジクロロアロパン及びビス(3-クロロア
ロピル)エーテルといったエーテル体を含む有機層を除
去した。その結果、1、3-ジクロロアロパン及びビス
(3-クロロアロピル)エーテルの含有率が各々1.8
%、1.6%となった。表2には各工程における収率、
原料の転化率、反応の燃損率、各工程での処理後の組成
(GC測定)による面積の割合を示す。

【0030】

【表2】

比較例	工程	工程収率 (%)(0.1%)	収率 (%)	抽出率 (%)	反応組成 (GC 分析%)					
					CPO	DCP	2 液体 1	PDIOL	2 液体 2	その他
1	反応	41.7	92.7	51.8	48.0	12.6	7.4	7.3	13.1	11.8
	抽出	91.8	—	—	52.1	1.8	1.6	14.6	16.2	13.8
2	反応	18.6	35.6	62.4	22.2	0.6	0	84.4	0.2	12.9
	抽出	87.7	—	—	22.0	0	0	65.0	0.2	12.8
3	反応	8.9	90.8	71.0	64.3	10.7	1.9	9.4	3.2	4.5
	抽出	14.4	—	—	99.1	0	0.8	0	0	9.1

DCP: 1, 3-ジクロロプロパン

CPO: 3-クロロ-1-プロパノール

PDIOL: 1, 3-プロパンジオール

2 液体 1: ビス (3-クロロプロピル) エーテル

2 液体 2: 3-クロロプロピル-3-ヒドロキシプロピルエーテル

【0031】比較例 2

1, 3-プロパンジオール 15.2 g (2, 0 モル) を滴流コンデンサー、温度計及び磁気攪拌子を装着した四つ口フラスコに入れ、オイルバスにつけて、攪拌しながら内温 55℃ で塩化水素ガス 77 g (2.1 モル) を 1.3, 4 時間かけて吹き込み反応させた。その結果、含水反応液が 212.0 g 得られた。また、含水反応液中の問題不純物 1, 3-ジクロロプロパン及びビス (3-クロロプロピル) エーテルの含有率は各々 0.6%, 0% と低かったが、目的とする 3-クロロ-1-プロパノールが 34.9 g (0.37 モル)、収率 18.5%、1, 3-プロパンジオールの転化率は 35.6% であり、出発化合物である 1, 3-プロパンジオールが 6.4% 残った。次いで、その含水反応液 20.0 g を用いたトルエン 8.0 g (4.0 重量%) を加え攪拌後、静置して分液後、副生した 1, 3-ジクロロプロパン及びビス (3-クロロプロピル) エーテルといったエーテル体を含む有機層を除去した。その結果、1, 3-ジクロロプロパン及びビス (3-クロロプロピル) エーテルの含有率が各々 0%, 0% となった。詳細な結果を表 2 に示す。

【0032】比較例 3

1, 3-プロパンジオール 15.2 g (2, 0 モル) を滴流コンデンサー、温度計及び磁気攪拌子を装着した四つ口フラスコに入れ、オイルバスにつけて、攪拌しながら内温 93℃ で塩化水素ガス 84 g (2.4 モル) を 1.1 時間かけて吹き込み反応させた。その結果、含水反応液が 234.15 g 得られ、1, 3-プロパンジオールの転化率 90.6%、目的とする 3-クロロ-1-プロパノールが 115.1 g (1.23 モル)、収率 60.9% であった。また、副生した 1, 3-ジクロロプロパン及びビス (3-クロロプロピル) エーテルの含有率は、各々 1.6%, 7% と 1.9% であった。次いで、含水反応液中の不純物を疎水性有機溶媒にて抽出除去を行くがそのまます含水反応液 22.3 g をトルエン 50 g (20.0%) で蒸留したところ、ビス (3-クロロプロピル) エーテルとの蒸留分離が難しく、目的とする高純度 3-クロロ-1-プロパノールが 16.6 g (0.18 モル)、純度 99.1%, 1, 3-

ジクロロプロパン 0%, ビス (3-クロロプロピル) エーテル 1.8% で得られたが、収率は 8.8% であった。詳細な結果を表 2 にあわせて示す。

【0033】以上の実施例 1~6 と比較例 1~3 を比べると、実施例のように、塩素化反応後、反応液を疎水性有機溶媒により抽出することで不純物を除去でき、高収率でかつ高純度の 3-クロロ-1-プロパノールが得られると共に、さらにこれを蒸留することによりその純度が向上できることが分かった。これに対し、比較例に見られるように、反応液を疎水性有機溶媒により抽出しないと、高純度の 3-クロロ-1-プロパノールは得られないばかりか、蒸留するにあたってうまくできず、その収率が低くなることが分かる。

【0034】実施例 7

実施例 4 と同様にして得た含水反応液を 2.5 g を用い、抽出に用いるトルエン量を、0 g、0.25 g (1.0 重量%)、0.5 g (2.0 重量%)、1.0 g (4.0 重量%) を加え攪拌後、静置して分液後、副生した 1, 3-ジクロロプロパン及びビス (3-クロロプロピル) エーテルといったエーテル体を含む有機層を除去した。その結果、ビス (3-クロロプロピル) エーテルの含有率は、それぞれ、2.00%, 1.57%, 0.90%, 0.51% となった。

【0035】このことから、トルエンの抽出効果は添加する量に応じて抽出率、すなわち、1, 3-ジクロロプロパン及びビス (3-クロロプロピル) エーテルといったエーテル体の除去率が高くなることが分かる。

【0036】実施例 8

実施例 5 と同様にして得た含水反応液を 2.5 g を用い、抽出に用いるヘプタンの量を、0 g、0.125 g (5.0 重量%)、0.25 g (10.0 重量%)、0.5 g (20.0 重量%)、1.0 g (40.0 重量%) を加え攪拌後、静置して分液後、副生した 1, 3-ジクロロプロパン及びビス (3-クロロプロピル) エーテルといったエーテル体を含む有機層を除去した。その結果、ビス (3-クロロプロピル) エーテルの含有率は、それぞれ、2.00%, 1.44%, 1.22%, 0.98%, 0.72% となった。

【0037】このことから、ヘプタンの抽出効果は添加

する量に応じて抽出率、すなわち、1，3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといったエーテル体の除去率が高くなることが分かる。

【0038】実施例9

実施例6と同様にして得た含水反応液を2.5gを用い、抽出に用いるクロロベンゼンを、0g、0.5g(2.0重量%)、1.0g(4.0重量%)を加え攪拌後、静置して分液後、誕生した1，3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといったエーテル体を含む有機層を除去した。その結果、ビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率は、それぞれ、2.00%、1.21%、0.66%となった。

【0039】このことから、クロロベンゼンの抽出効果は添加する量に応じて抽出率、すなわち、1，3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといったエーテル体の除去率が高くなることが分かる。

【0040】

【発明の効果】本発明の方法によれば、医薬、農薬及びポリマー等の有用な原料として、工業的に重要な化合物である高純度な3-クロロ-1-プロパノールを安価な出発化合物である1，3-ジクロロプロパンから容易に効率よく得ることができるため、本製造法は、高純度な3-クロロ-1-プロパノールの工業的製造方法として有用である。

フロントページの続き

ドクターム(参考) 4B00G A40J A53G A61L A616 B619
B637 B671 B611 B612 B616
B601 B612 F611 F671 F675
4B099 CA52 CD3G